

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-183142

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月15日

C 03 B 37/018

8216-4G

C 03 C 13/04

6674-4G

// G 02 B 6/00

S-7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ガラスキャピラリの製造方法

⑮ 特 願 昭60-24128

⑯ 出 願 昭60(1985)2月9日

⑰ 発 明 者	塩 田 孝 夫	佐倉市六崎1440番地	藤倉電線株式会社佐倉工場内
⑱ 発 明 者	日 高 啓 視	佐倉市六崎1440番地	藤倉電線株式会社佐倉工場内
⑲ 発 明 者	福 田 長	佐倉市六崎1440番地	藤倉電線株式会社佐倉工場内
⑳ 発 明 者	稲 田 浩 一	佐倉市六崎1440番地	藤倉電線株式会社佐倉工場内
㉑ 出 願 人	藤倉電線株式会社	東京都江東区木場1丁目5番1号	
㉒ 代 理 人	弁理士 志賀 正武		

明 細 書

【従来技術とその問題点】

1. 発明の名称

ガラスキャピラリの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) VAD法により出発素材の端部に丸棒状のSiO₂

ガラススートブリフオーンを生長形成せしめ、ついでこのブリフオーンをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結して母材を作り、この母材に中ぐり加工を施して円筒状母材とし、この円筒状母材を溶融紡糸することを特徴とするガラスキャピラリの製造方法。

(2) 円筒状母材上にガラス管をジャケツティングした後溶融紡糸することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラスキャピラリの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、クロマトグラフ用の石英ガラスキャピラリカラムに用いられるガラスキャピラリを製造する方法に関する。

近時、クロマトグラフ用カラムとして、ステンレス鋼製カラムに代り、石英ガラス製のカラムが用いられてつづつある。これは、石英ガラス製カラムが不活性であり、移動相との相互作用が少なく、これによつて多くの極性の大きな化合物を高い分解能で分離することができるためである。

しかしながら、このように優秀な石英ガラス製カラムは、逆にその表面の不活性さのために、石英ガラス表面に形成されたメタルシリコンなどの固定相の付着力が十分でなく、剥離または脱落しやすく、カラムとしての寿命が短いという問題があつた。また、石英ガラス表面に水酸基が存在すると、分解能などの性能が低下するという問題もあつた。

【問題点を解決するための手段】

VAD法により出発素材の端部に丸棒状のSiO₂ガラススートブリフオーンを生長形成せしめ、ついでこのブリフオーンをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結して母材を作り、この母

材に中ぐり加工を施して円筒状母材とし、この円筒状母材を溶融紡糸してキャピラリーとすることにより、上記問題を解決するようにした。

以下、この発明を詳しく説明する。

まず、VAD法によって出発原料の先端に SiO_2 ガラスよりなる丸棒状の多孔質プリフォームを形成する。これには、1本以上の多重管バーナに、 SiCl_4 ガス、 O_2 ガス、 H_2 ガス、 Ar ガスなど送給し、炎中で加水分解反応及び熱酸化反応を生じせしめて、 SiO_2 ガラス微粉末を生成し、これを回転する棒状基材の先端部に堆積してゆく通常のVAD法が採用できる。ついで、この多孔質プリフォームをイオウとハロゲンを含むガス雰囲気下で焼結する。このガスには、イオウを含むガスとハロゲンを含むガスあるいはイオウとハロゲンを一緒に含むガスが用いられ、イオウとハロゲンとが同時に存在する雰囲気下で加熱処理される。イオウを含むガスとしては、石英ガラス表面に活性基として SO_2 を生成することから SO_2 、 SO などのイオウ化合物ガス

が主に用いられる。また、ハロゲンを含むガスとしては主に脱水効果の高い Cl_2 ガス、 BF_3 ガス、 F_2 ガスなどが好ましく、イオウとハロゲンを一緒に含むガスとしては、 SOCl_2 (塩化チオニル) ガス、 SiCl_4 ガス、 SCl_2 ガス、 SO_2Cl_2 ガス、 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ ガス、クロロスルホン酸ガス、 CSCl_2 ガス、 SOBr_2 ガス、 SF_6 ガスなどがある。これらのガスは、 N_2 、 Ar 、 H_2 などの不活性ガスと混合されて混合ガスとされたもの、母管内に送られる。不活性ガスのうちでは、 H_2 が熱伝導率とガスの拡散の点で特に好適である。混合ガス中のイオウを含むガスの濃度は、 SO_2 ガスの場合で5～20モル%とされる。5モル%未満では十分な活性基を形成することはできず、20モル%を超えると SO_2 が過剰となり、焼結ガラス中に気泡が残ることがあり、不都合となる。また、ハロゲンを含むガスの濃度は Cl_2 ガスの場合、1～2モル%とされる。1モル%未満では十分な脱水脱水効果が得られず、2モル%を超えると、過剰となり、焼結ガラス中

に残留する恐れがある。焼結の温度は、1500～1700℃の SiO_2 ガラス微粉末が溶融して焼結する温度とされる。また、時間は処理の程度によつて異なるが、一般には5～40分程度で十分である。

ついで、この焼結体を中ぐり加工して円筒状ガラス母管とし、これを、そのまま溶融紡糸し、ガラスキャピラリーとする。或は上記ガラス母管の上に石英ガラス管をジャックアップした後溶融紡糸してもよい。

かくして得られたキャピラリーは、 SiO_2 を主成分とするガラスよりなり、かつこのガラスは水酸基が除去され、 SO_2 が生成した状態となっている。この SO_2 はガラス中に適度に分布しておりメチルシリコンなどの固定相の付着層向上に寄与する。特に、ここではイオウとハロゲンとを同時に存在せしめて加熱処理しているので、水酸基の水素が取り除かれた活性残基にイオウ化合物が効果的に結合し、 SO_2 は、基の効率的な生成が行われる。

このガラスキャピラリーは、乾燥状態を保つたままメチルシリコンなどを内表面に塗布し、固定相を形成してクロマトグラフ用カラムとする。

〔実施例〕

VAD法により径160mmの SiO_2 からなる多孔質プリフォームを製作した。このプリフォームを SO_2 ガス7モル%、 Cl_2 ガス1モル%を含む H_2 ガスを流しつつ1650℃で焼結した。この焼結体を軸方向に穿孔加工し、外径50mm、内径30mmの円筒体とし、これに内径80mm、外径55mmの石英ガラス管をジャックアップしたうえ、溶融紡糸して常法により管内径を増加した後、内径200μm、外径300μmのガラスキャピラリーを得た。このキャピラリーよりなるカラムを用いて混合香料を分析したところ、200以上のピークがえられた。また寿命は500℃で5000時間以上であつた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、この発明のガラスキャピラリーの製造方法は、VAD法により SiO_2 ガ

ラスシートを形成し、このシートをイオウおよびハロゲンを含むガスの存在下で焼結し、この焼結ガラスをからガラス母管をつくり、これを導磁誘米するものである。得られるガラスキャピラリイの内表面は水銀基が除去され、イオウ化合物による活性基が適宜の濃度で生成されたものとなる。よつて、このキャピラリイよりなるクロマトグラフ用カラムはメチルシリコンなどの固定相の付着力が向上し、剥離、脱落がなく、長寿命となり、かつ高分解能を発揮するものとなる。

出願人 屋 倉 電 線 株 式 会 社

代理人 弁 理 士 志 賀 正

